



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 01 671.9

Anmeldetag: 16. Januar 2001

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Konditionierung stehender
und fließender Wassersysteme

Priorität: 25.08.2000 DE 100 41 904.6
13.10.2000 DE 100 50 904.5

IPC: C 02 F, C 08 G, E 21 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 07. Juni 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wenne

Verfahren zur Konditionierung stehender und fließender Wassersysteme

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Konditionierung stehender und fließender Wassersysteme mittels Polysuccinimid sowie neue Konditionierungsmittel
5 auf Basis von Polysuccinimid (PSI) zur Verhinderung von Ablagerungen, die in Systemen stehender oder fließender Gewässer durch härtebildende Ionen entstehen.

Unter fließenden Wassersystemen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung
10 Bauwerksentwässerungssysteme oder Drainagen angesehen, aber auch Einpresswasser bei der Exploration von Rohstoffen, insbesondere von Erdölen oder Erdgasen, besonders bevorzugt in den sogenannten Squeeze-Operationen der Erdölförderung (bekannt aus US-A 5 655 601).

Bauwerke im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Gebäude,
15 Tunnelbauten, Stollen, Kavernen, Staumauern, Talsperren, Wasserkraftbauten, Erd-dämme, Stützmauern, Straßenbauten, Hangentwässerungsanlagen, Wasserablaufkanäle, Quelfassungen oder provisorische Baugruben. Ebenfalls Bauwerke im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Infrastrukturanlagen wie etwa Deponien (für kommunale oder gewerbliche Abfälle) einschließlich das diese durchziehende Ent-
20 wässerungssystem, sowie Brücken und deren Entwässerungssysteme.

Stehende Wassersysteme im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise
25 stehende Gewässer in Schwimmbädern oder auch als Matrix in unterirdischen Erd-öllagerstätten.

Unter Konditionierungsmittel auf Basis von PSI versteht man im Sinne der vorlie-
genden Erfindung PSI selber, dessen Copolymere sowie Hydrolysate, oder dessen
Teilhydrolysate, wie sie beispielsweise aus der Umsetzung von Asparaginsäure mit
Asparaginsäure-Natriumsalz gemäß WO 98/47964 erhalten werden.

Die in den oben genannten Bauwerken bzw. Operationen unter Ausnutzen der Wassereigenschaften anfallenden Grund-, Ab-, Sicker- oder Fließwässer weisen einen unterschiedlich hohen Gehalt an gelösten Wasserinhaltsstoffen auf. Diese vorwiegend anorganischen Wasserinhaltsstoffe verursachen oft harte Ablagerungen. Beim

5 Eintritt von beispielsweise Grund- oder Sickerwässer in Entwässerungssysteme verändern sich die physikalischen Bedingungen derart, dass die ursprünglich gelösten Wasserinhaltsstoffe harte, festhaftende Ablagerungen bilden, welche in amorpher oder kristalliner Form vorliegen können. Diese Ablagerungen (Versinterungen) bestehen üblicherweise aus Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumsulfat

10 (Gips), Silikaten (SiO_2), Bariumsulfat und Eisenoxiden, alle gegebenenfalls in ihrer hydratisierten Form.

Diese harten, festhaftenden Ablagerungen verkleinern den Abflussquerschnitt oder schließen den Abfluss in Extremfällen ganz. In der Folge können die anfallenden

15 Wassermengen nicht mehr frei abfließen, und es bilden sich Rückstaus, die große Schäden verursachen können.

Im Bereich von beispielsweise Schwimmbädern ist das Inhaltswasser derart zu konditionieren, dass es nicht zu Ablagerungen an den Beckenwänden oder in Pumpen

20 und Filtern kommt. Im Bereich der Exploration von Rohstoffen, beispielsweise der Erdölförderung, erfordern die dort einzusetzenden Konditionierungsmittel hohe Druckstabilität und hohe Thermostabilität.

Aus WO 94/19288 ist ein Verfahren zur Verhinderung von Ablagerungen in einem

25 Bauwerksentwässerungssystem bekannt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass dem abzuführenden Sicker- oder Grundwasser ein Konditionierungsmittel zugegeben wird, das ein Stabilisierungsmittel für Härtebildner und ein Dispergiermittel enthält.

Dabei kommen als Konditionierungsmittel unter anderem Maleinsäureanhydrid-

30 Polymere und Copolymere zum Einsatz.

Aus EP 0 638 049 B1 und aus CH 689 452 A5 sind Verfahren zur Verhinderung von zementbedingten Ablagerungen in einem Bauwerkse Entwässerungssystem bekannt, wobei als Konditionierungsmittel Polyasparaginsäure eingesetzt wird.

5 Nachteilig an den im Stand der Technik aufgeführten Konditionierungsmitteln ist die Tatsache, dass die dazu verwendeten Härtebildner/Härtestabilisatoren und Dispergatoren aufgrund ihrer leichten Löslichkeit in Wasser zu leicht vom Sickerwasser oder Grundwasser abtransportiert werden und es folglich eines permanenten Eintrags weiteren Konditionierungsmittels bedarf.

10

Die Polyasparaginsäure und erst recht ihre Salze, aber auch vergleichbare Verbindungen wie beispielsweise Polyacrylsäure, deren Copolymere und deren Salze haben in der Praxis folgende Nachteile:

15 ◦ Sie stellen in fester Form stark hygroskopische Substanzen dar, die sich nur mit hohem Anteil von (inertem) Bindemittel zu in Wasser formstabilen Depotsteinen verpressen lassen. Ein hoher Wirkstoffanteil der Depotsteine wird dadurch erschwert.

20 ◦ Die Löslichkeit von Polyaspartaten, Polyacrylaten oder Polyacrylat/Polymaleinat-Copolymeren in Wasser ist sehr hoch. Damit findet eine Stoßdosierung über einen kurzen Zeitraum statt. Sinnvoll wäre aber eine möglichst gleichmäßige Dosierung, die möglichst proportional zum pH-Wert (bei sehr alkalischem pH-Wert der Bauwerkswässer ist meist auch die Versinterungsproblematik sehr hoch) ansteigt. Dies ist mit den herkömmlichen Rohstoffen für Depotsteine schwer zu erreichen.

25

30 ◦ Polyasparaginsäure wie deren Salze ermöglichen aufgrund ihrer biologischen Abbaubarkeit eine sofortige Besiedlung durch Mikroorganismen, die diese als Substrat benutzen. Das Ergebnis ist ein Biofilm auf diesen Depotsteinen, der in der Umgebung des Steines zu einem Biofouling mit entsprechender Korrosionsproblematik bezüglich Beton führt. Wünschenswert wäre daher eine nur wenig wasserlösliche und biologisch wenig abbaubare Substanz, die als Precursor zu

dem eigentlichen Wirkstoff anzusehen ist und diesen in niedrigen, aber im Sinne der Scaleinhibierung ausreichenden Konzentrationen freisetzt. Damit würde die Biofoulingproblematik reduziert.

- 5 ◦ Die Thermostabilität der Polyasparaginsäuren ist bei hohen Temperaturen nicht immer gewährleistet.

10 Es bestand daher die Aufgabe, ein neues Konditionierungsmittel für die Konditionierung stehender und fließender Wassersysteme zu entwickeln, dessen Wirkungskorrelation zwischen Dispergiereigenschaften und Härtestabilisatoreigenschaften sowie dessen Thermostabilität gegenüber dem Stand der Technik deutlich überlegen ist. Ein solches neues Dispergiermittel wäre von breiter Anwendbarkeit, beispielsweise zum Schutz von wärmeübertragenden Oberflächen, wie sie in technischen Anlagen wie etwa Wasserkreisläufen jeglicher Art (Kühlwasserkreisläufe) oder auch Prozesswasser nutzende Maschinen, wie etwa Waschmaschinen, auftreten. Gleichzeitig wäre
15 ein solches Konditionierungsmittel in stehenden Gewässern, wie beispielsweise Schwimmbädern, aber auch in Extremsituationen wie beispielsweise den Squeeze-Operationen universell einsetzbar.

20 Die Lösung der Aufgabe und damit Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Konditionierungsmittel zur Konditionierung stehender und fließender Wassersysteme, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen wirksamen Gehalt an Polysuccinimid (PSI), dessen Hydrolysat oder dessen Teilhydrolysat enthalten, sowie ein Verfahren zur Verhinderung von Ablagerungen in stehenden oder fließenden Wassersystemen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass dem stehenden Wasser oder dem abzuführenden
25 Sicker-, Grund-, Ab- oder Fließwasser ein Konditionierungsmittel auf Basis von Polysuccinimid zugegeben wird.

30 Durch die Zugabe eines Konditionierungsmittels auf Basis von PSI zu dem zu behandelnden Wasser kann das Aufwachsen der Kristallkeime wirkungsvoll verhindert werden. Gleichzeitig wird die Bildung von harten Ablagerungen unmöglich. Wie bereits oben beschrieben werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter PSI

das Polysuccinimid selber, dessen Copolymere und Hydrolysate oder dessen Teilhydrolysate verstanden.

5 Konditionierungsmittel für wässrige Systeme werden auf Grund ihrer Wirkungsweise
verschieden bezeichnet, z.B. als Dispergiermittel, Härtestabilisatoren und Schutz-
kolloide. Dazu gehören auch Sequestrierungsmittel (Komplexierungsmittel) und
gegebenenfalls auch weitere grenzflächenaktive Stoffe (Tenside) sowie Biozide.
Wichtig sind insbesondere Härtestabilisatoren, d.h. Verbindungen, die zur Stabilisie-
10 rung der Härtebildner in Entwässerungssystemen geeignet sind, wobei sie das
Kristallwachstum desaktivieren und zumeist Oberflächenladung verändernde Eigen-
schaften aufweisen, sowie Dispergatoren (Dispergiermittel). Dispergiermittel sind
Oberflächenladung verändernde Verbindungen, die ungelöste Feststoffteilchen im
Wasser - auch im kolloidalen Bereich - dispergieren, d.h. fein verteilt halten.
Erfindungsgemäße Konditionierungsmittel auf Basis von PSI werden dem stehenden
15 oder fließenden Wassersystem in Abhängigkeit vom jeweiligen Anwendungsbereich
zugegeben.

So erfordern die Explorationsprozesse von Erdölen oder Erdgasen, insbesondere die
20 Squeeze-Operationen, deutlich höhere Mengen PSI, als der Einsatz in stehenden
Wassersystemen, wie beispielsweise Schwimmbädern. PSI wird deshalb dem stehen-
den oder fließenden Wassersystem, bevorzugt in wässriger Lösung, in Mengen von
0,1 bis 10000 g/m³, insbesondere 0,5 bis 5000 g/m³ des zu konditionierenden Was-
25 sersystems, zugegeben. PSI kann dabei einzeln oder aber in Mischung mit anderen
Konditionierungsmitteln zur Anwendung kommen.

Härtestabilisatoren und Dispergatoren überschneiden sich oft in ihrer Wirkung.
Daher werden Konditionierungsmittel, bevorzugt auch Kombinationen mit Härte-
stabilisatoren oder Dispergatoren eingesetzt, wobei sich in der Regel ein höherer
Wirkungsgrad gegenüber dem getrennten Einsatz ergibt. Konditionierungsmittel
30 können auch noch weitere geeignete Zusätze enthalten, wobei aber immer für die
Behandlung des abzuführenden Sicker- oder Grundwassers entscheidend sein muss,

dass durch den Einsatz eines spezifischen Konditionierungsmittels bzw. Konditionierungsmittelgemisches eine umweltgerechte Verhinderung von Versinterungen erreicht wird.

- 5 Das erfindungsgemäß als Konditionierungsmittel einzusetzende PSI, dessen Copolymere, Teil- oder Hydrolysate zeigt eine sehr günstige Wirkungskorrelation von Dispergier- und Härtestabilisatoreigenschaften und wird in Verbindung mit einem slow-release-Effekt, d.h. allmählicher Freisetzung des Wirkstoffs Polyasparaginsäure, zur Konditionierung stehender und fließender Wassersysteme, insbesondere der Bauwerksentwässerung, insbesondere der Tunnelentwässerung und in der Erdöl-
10 exploration eingesetzt. PSI, dessen Copolymere sowie Teil- oder Hydrolysate, ist daher besonders geeignet zur Verhinderung von Ablagerungen, insbesondere von Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumsulfat, Silikaten, Bariumsulfat oder Eisenoxiden. Darüber hinaus zeigt PSI zur Konditionierung stehender und fließender
15 Wassersysteme folgende Vorteile:
- PSI ist nicht hygroskopisch und lässt sich mit geringem Bindemittelanteil von beispielsweise $\leq 10\%$ zu formstabilen Depotsteinen verpressen.
 - PSI zeigt als Imid einen auf das Gewicht bezogenen höheren Wirkstoffanteil als
20 das natriumhaltige Natriumpolyaspartat.
 - PSI löst sich langsam auf, wobei die Auflösegeschwindigkeit mit dem pH ansteigt; es zeigt daher die gewünschte slow-release Eigenschaft.
 - PSI zeigt aufgrund seiner geringen Löslichkeit ein gegenüber Polyasparaginsäure verlangsamtes Abbauverhalten mit entsprechend reduziertem Potential zu Bio-
25 fouling.
 - PSI ist aufgrund seiner Säure freisetzenden Eigenschaft in der Lage, Kalkablagerungen zurückzubilden und abzulösen. Im Gegensatz zu den leichtlöslichen organischen Säuren wird durch das unlösliche PSI ein Verbleiben des Wirkstoff-Pre-
30 cursors am Ort der Versinterung gewährleistet.

PSI kann in großtechnischem Maßstab durch thermische Polymerisation von Maleinsäureanhydrid und Ammoniak oder deren Derivate hergestellt werden (siehe US-A 3,846,380; US-A 4,839,461; US-A 5,219,952 oder US-A 5,371,180).

- 5 Darüber hinaus erhält man PSI durch thermische Polymerisation von Asparaginsäure (US-A 5,051,401) gegebenenfalls in Gegenwart saurer Katalysatoren/Lösungsmittel (US-A 3,052,5655).

- 10 PSI fällt bei der chemischen Synthese als Polymer mit einem mittleren Molgewicht von 500 bis 20.000, bevorzugt 3.000 bis 5.000, an. Polysuccinimid ist als chemischer Vorläufer der Polyasparaginsäure zu betrachten, zu der es mit Wasser langsam hydrolysiert. Der pH-Wert der dabei entstehenden Lösung liegt zwischen pH von 1 bis 4, bevorzugt 2 bis 3. Hierdurch kommt nicht nur die gute steinlösende, sondern auch gleichzeitig die dispergierende Wirkung der durch PSI freigesetzten Polyasparaginsäure gegenüber schwerlöslichen Calciumsalzen bzw. anderen schwerlöslichen Stoffen zum Tragen. Die resultierende saure Lösung führt aufgrund ihrer Säurewirkung auch zur direkten Auflösung eventuell gebildeter Calciumcarbonat-Inkrustationen. Vor allem in harten Gebirgswässern mit erhöhtem pH-Wert und damit verschärfter Inkrustationsproblematik zeigt PSI günstigerweise eine erhöhte Löslichkeit.
- 15 Zudem ist PSI wegen seiner langsamen Hydrolyse bei zugleich geringer Wasserlöslichkeit lange am Einsatzort wirksam und damit dem direkten Einsatz von Polyasparaginsäure deutlich überlegen (slow-release Effekt).

- 25 Gegebenenfalls können neben PSI weitere Härtestabilisatoren im erfindungsgemäßen Konditionierungsmittel eingesetzt werden. Als zusätzliche Härtestabilisatoren können Verbindungen der Reihe anorganische kondensierte Phosphate, wie Alkali-di-, -tri- und -polyphosphate, organische Phosphorverbindungen oder Organophosphonsäuren, wie beispielsweise 2-Methyl-propanphosphonsäure, Hydroxyethylidendi-phosphonsäure, Aminomethylenphosphonsäuren, N-haltige Phosphonate, Amino-phosphonate, Aminoalkylenphosphonsäuren wie Aminotri(methylenphosphonsäure) oder Diethylentriamino-penta(methylenphosphonsäure), Poly(aminomethylen-phos-
- 30

phonate), oder Hydroxyethyl-ethylen(di(aminomethylen)-phosphonsäure), ferner Phosphonocarbonsäuren, z.B. Phosphonobutan-tricarbonsäure, Phosphatester, Polyphosphorsäureester, Aminophosphate, Bernsteinsäureamid, Kohlehydrate, Polysaccharide, Glukonate, Polyglycoside, Polyglucoside und deren Derivate, Polyoxycarbonsäuren sowie deren Copolymere, oxidierte Kohlehydrate, wie oxidierte Zellulose, Stärke oder Dextrin, Proteine und andere Eiweißprodukte, wasserlösliche Polyaminosäuren, beispielsweise Polyasparaginsäure, Silikate, wie Alkalisilikate, Wasserglas oder Zeolithe eingesetzt werden.

10 Auch die wasserlöslichen Salze der aufgeführten Säuren sind als Härtestabilisatoren neben PSI geeignet, bevorzugt die Natriumsalze.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt PSI zusammen mit Polyasparaginsäure im Konditionierungsmittel vor. Da PSI unter
15 geeigneten Bedingungen zu Polyaspartat hydrolysiert, selber jedoch eher als hydrophob anzusehen ist, erhält man eine Depotwirkung an Härtestabilisator in der erfindungsgemäßen Formulierung im Sinne einer "slow-release" Formulierung.

Als Dispergatoren für erfindungsgemäße Konditionierungsmittel auf Basis von PSI
20 zur Konditionierung stehender und fließender Wassersysteme sind unter anderem geeignet: Tanninderivate, wie sulfitierte Tannine, Ligninsulfonate, sulfonierte Kondensationsprodukte des Naphthalins mit Formaldehyd, anionische Polyelektrolyte, z.B. Polymerisate auf Acrylatbasis, wie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide und Copolymere von Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und Acrylamid, ferner
25 P-haltige polymere Verbindungen, wie N-Phosphomethyl-makrocyclische Polyether oder phosphonomethylierte Oxyalkylenamine sowie Phosphinsäure-haltige Homo- und Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und oligomere Phosphinico-Bernsteinsäure-Verbindungen (wie sie in der US-A 4 088 678 beschrieben werden). Weiter sind geeignet Polymere mit N-substituierten Amidfunktionen, z.B. sulfomethylierte oder sulfoethylierte Polyacrylamide und Polymethacrylamide und Copolymere
30 bzw. Terpolymere mit Acrylsäure und Maleinsäureester, N-Butylacrylamid und des-

sen Copolymere und Acrylamidopropionsulfonsäure als Salz und deren Copolymere, ferner phosphinoalkylierte Acrylamidpolymere und Copolymere mit Acrylsäure, Copolymere von Alkenen mit ungesättigten Dicarbonsäuren, und Polymere und Copolymere auf der Basis von Maleinsäure. Solche und ähnliche Verbindungen sind
5 z.B. beschrieben in EP-A 225 596, EP-A 238 852, EP-A 238 853, EP-A 238 729, EP-A 265 846, EP-A 310 099, EP-A 314 083, EP-A 330 876 oder EP-A 517 470. Wasserlösliche Salze entsprechender Säuren sind ebenfalls geeignet.

10 Weiterhin können einem erfindungsgemäßen Konditionierungsmittel auf Basis von PSI zur Konditionierung stehender und fließender Wassersysteme Sequestrierungsmittel zugegeben werden.

Als Komplexierungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung eignen sich unter anderem Iminodisuccinat (IDS), Nitrilotriessigsäure, Zitronensäure, Ethylendi-
15 aminotetraessigsäure (EDTA), Ethercarboxylate oder oxidierte Kohlehydrate, beispielsweise partiell hydrolysierte und oxidierte Stärke oder Dextrin. Weiterhin sind phosphorhaltige Komplexbildner wie z.B. kondensierte Phosphate und Phosphonate, geeignet, sofern diese nicht bereits in ihrer Funktion als Härtestabilisatoren bereits eingesetzt werden.

20 Einem erfindungsgemäßen Konditionierungsmittel auf Basis von PSI zur Konditionierung stehender und fließender Wassersysteme können weitere Zusätze wie beispielsweise Aluminatverbindungen (siehe EP-A 0 302 522), Stabilisatoren, wie polyquaternäre Amine, z.B. Poly(dimethylamino-co-epichlorhydrin) oder Poly(diallyldi-
25 methyl-ammoniumchlorid) (wie sie in der US-A 5 038 861 beschrieben sind), oder geeignete Tenside, wie z.B. Alkyl-aryl-sulfonate, Polyvinylsulfonate, Natriummethoxymethylcellulose etc. zugegeben werden.

Wie bereits oben beschrieben, können einem erfindungsgemäßen Konditionierungsmittel auf Basis von PSI zur Konditionierung von stehenden und fließenden Wassersystemen zur Eindämmung des Wachstums von Mikroorganismen Biozide hinzuge-

30

fügt werden. Prinzipiell sind dafür alle gemäß den nationalen Vorschriften zur Reinhaltung von Gewässern anzuwendenden Biozide geeignet. Als bevorzugte Biozide im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Phthalimidoperoxo-hexansäure, Dibenzoperoxid, Chlor-bromdimethylhydantoin oder weitere organische Peroxide eingesetzt.

5

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Konditionierungsmittel kann in üblicher Form wie beispielsweise Pulver, Tabletten oder Depotsteinen erfolgen. Darüber hinaus sind aber auch weitere Anwendungsformen möglich, die die Depotwirkung (d.h. die allmählich und zeitlich konstant Wirkstoff freisetzende Wirkung) des PSI bzw. slow-release Eigenschaft unterstützen in Form von wasserdurchlässigen oder selbstauflösenden Beuteln aus geeigneten synthetischen oder biologisch abbaubaren Polyesteramiden wie z.B. dem BAKTM (Bayer AG) einbetten, wobei gemäß dem biologischen Abbau der Matrix (Polyesteramid) das PSI sich in Polyasparaginsäure umwandelt.

10

15

Das Verpressen des PSI in sogenannte Depotsteine oder Tabletten erfolgt gegebenenfalls mittels diverser Hilfsstoffe. Besonders geeignet als Hilfsstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Fettsäuren, insbesondere Stearinsäure, Palmitinsäure oder Laurinsäure.

20

Beispielhaft werden Depotsteine in der Schweizer Bauzeitung des SIA "Schweizer Ingenieur und Architekt", Nr. 12, 24. März 2000, dargestellt.



Beispiele

Formulierungsbeispiele

5 90 % PSI wurden mit 10 % Palmitinsäure oder Stearinsäure innig vermischt und diese Mischung mittels einer Tablettiermaschine zu tablettenähnlichen Formkörpern verpresst. Diese Formkörper wurden bei einer Auflösegeschwindigkeit von 70 mg/h, Gewicht 50 g, in solchen Mengen eingesetzt, dass eine Konzentration in den Sickerwässern von ca. 0,1 bis 100 ppm gewährleistet war.

10

Ein weiteres Beispiel für neutrale Wässer enthält 70 % PSI, 25 % Polyasparaginsäure-Natriumsalz (PASP) und 4,5 % Palmitin- bzw. Stearinsäure und 0,5 % Dibenzoylperoxid.

15

Anwendungsbeispiele

Versuchsbeschreibung (Auflösung von PSI bei unterschiedlichen pH-Werten):

20

Eine kleine Durchfluss-Probenzelle wird mit 500 mg PSI in der Weise bestückt, dass zu jedem Zeitpunkt der Messung noch genügend Substanz zum Auflösen zur Verfügung steht. Diese wird mit einer Durchfluss-Geschwindigkeit von 2,25 ml/min von einer pH-eingestellten Lösung, durchströmt.

25

Aus einem Vorratsgefäß (Volumen 2000 ml) wird Lösung entnommen, passiert die Pumpe und dann die Durchflussküvette (auf konstante Temperatur von 25°C temperiert) im Fluoreszenz-Spektrometer. Von hier aus erreicht sie die Probenzelle, in der das PSI umströmt wird, um dann wieder in das Vorratsgefäß zu gelangen.

30

Die Excitations- und Emissions-Wellenlängen betragen, typisch für die Detektion der Polyasparaginsäure, 334 nm und 411 nm. Es wurde die Steigerung der Konzentration der Polyasparaginsäure in Abhängigkeit von der Zeit über die Fluoreszenz-Kon-

- 5 zentrations-Korrelation (Kalibriergerade) bestimmt, wobei der sich einstellende Konzentrationsanstieg als Konzentrationssteigerung pro Zeiteinheit ausgedrückt wurde. Die Methode der fluorometrischen Bestimmung wird in der DE-A 10 042 498 eingehend für den Nachweis von Polyasparaginsäuren beschrieben, lässt sich aber auch zur Bestimmung der allmählichen Freisetzung von Polyasparaginsäure aus PSI heranziehen.

Versuchsergebnis:

- 10 Unter den oben beschriebenen Bedingungen wurden Auflösegeschwindigkeiten für folgende pH-Werte ermittelt:

pH-Wert	Auflösegeschwindigkeit [ppm/h]
8	15,6
10	24,6
11	31,2
12	130,7

- 15 Mit zunehmendem pH-Wert steigt die Auflösegeschwindigkeit des PSI. Dies ist eine vorteilhafte Eigenschaft des Materials, da bei erhöhtem pH-Wert die Löslichkeit von Calciumcarbonat deutlich erniedrigt ist und damit eine Eigenregelung vorliegt. Bei pH-Werten, wo das Versinterungsproblem am größten wird, gibt PSI am meisten Polyasparaginsäure an die Lösung ab.

- 20 Wichtig für ein sich selbst regulierendes System (im Hinblick auf eine einzustellende Wirkstoffkonzentration) ist auch die der Durchflussrate proportionale Auflösung.

Versuchsbeschreibung (PSI von unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten umströmt):

5 Eine kleine Durchfluss-Probenzelle wird mit 500 mg PSI in der Weise bestückt, dass zu jedem Zeitpunkt der Messung noch genügend Substanz zum Auflösen zur Verfügung steht. Diese wird mit verschiedenen Durchfluss-Geschwindigkeiten, aber konstantem pH-Wert, durchströmt.

10 Aus einem Vorratsgefäß – das Volumen der wässrigen Lösung beträgt 2000 ml – wird Lösung entnommen, passiert die Pumpe und dann die Durchflussküvette (die auf eine konstante Temperatur von 25°C temperiert wird) im Fluoreszenz-Spektrometer. Von hier aus erreicht sie die Probenzelle, in der das PSI umströmt wird, um dann wieder in das Vorratsgefäß zu gelangen.

15 Die Excitations- und Emissions-Wellenlängen betragen, typisch für die Detektion der Polyasparaginsäure, 334 nm und 411 nm.

Versuchsergebnis:

20 Unter den oben beschriebenen Bedingungen wurden Auflösegeschwindigkeiten für folgende Durchfluss-Geschwindigkeiten ermittelt:

pH-Wert	Durchfluss [ml/min]	Löslichkeit [ppm/h]	Löslichkeit [%]
8	0,138	0,0177	$1,1 \cdot 10^{-3}$
8	0,6	5,0	32,1
8	2,25	15,6	100
10	0,138	0,0193	$7,8 \cdot 10^{-3}$
10	0,6	5,5	22,4
10	2,25	24,6	100

Trägt man die Auflösegeschwindigkeit, gemessen in [ppm/h], gegen die spezifische (spez.) Belastung, gemessen in Bettvolumina pro Stunde auf (BV/h), so erkennt man für kleine Strömungs-Geschwindigkeiten niedrige Auflöseraten des PSI.

- 5 Die besonders im alkalischen Bereich hohe Wirksamkeit des PSI wird dabei ebenso deutlich. Bei höherem pH-Wert wird bei niedrigerem Fluss eine Reduzierung der Auflösung des PSI auf weniger als ein Viertel erreicht, während sich bei niedrigen pH-Werten die Auflöserate des PSI auf ein Drittel reduziert (siehe Figur 1).

- 10 Dies bedeutet, dass bei hohem pH-Wert und damit erhöhtem Materialfluss genügend Konditionierungsmittel freigesetzt wird, so dass das System die Wirksamkeit beibehält und trotzdem sparsam mit den Ressourcen umgeht.





Patentansprüche

1. Konditionierungsmittel zur Konditionierung stehender und fließender Wassersysteme, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen wirksamen Gehalt an Polysuccinimid (PSI), dessen Hydrolysat oder dessen Teilhydrolysat enthalten.
5
2. Konditionierungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an PSI zwischen 0,1 bis 10000 g/m³ zu konditionierendem Wassersystem liegt.
10
3. Konditionierungsmittel gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass neben PSI Härtestabilisatoren der Reihe anorganische kondensierte Phosphate, Organophosphonsäuren, Phosphatester, Polyphosphorsäureester, Aminophosphate, Bernsteinsäureamid, Kohlehydrate, Polysaccharide, Glukonate, Polyglycoside, Polyglucoside und deren Derivate, Polyoxycarbonsäuren sowie deren Copolymere, oxidierte Kohlehydrate, Proteine, wasserlösliche Polyaminosäuren, Silikate oder Zeolithe eingesetzt werden.
15
4. Konditionierungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Dispergatoren der Reihe Tanninderivate, Ligninsulfonate, sulfonierte Kondensationsprodukte des Naphthalins mit Formaldehyd, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide, Polymerisate auf Acrylatbasis, P-haltige polymere Verbindungen, Phosphinsäure-haltige Homo- und Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid, oligomere Phosphinico-Bernsteinsäure-Verbindungen, sulfomethylierte oder sulfoethylierte Polyacrylamide und Copolymere bzw. Terpolymere mit Acrylsäure und Maleinsäureester, N-Butylacrylamid und dessen Copolymere, Acrylamidopropionsulfonsäure als Salz und deren Copolymere, Maleinsäure- oder Maleinsäureanhydrid-Polymere und Copolymere, phosphinoalkylierte Acrylamidpolymere und
20
25
30

Copolymere mit Acrylsäure, Copolymere von Alkenen mit ungesättigten Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

5. Konditionierungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Komplexbildner der Reihe Iminodisuccinat, Nitrilotriessigsäure, Zitronensäure, EDTA, Ethercarboxylate, oxidierte Kohlehydrate oder phosphorhaltige Verbindungen eingesetzt werden.
6. Konditionierungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass diese weitere Zusätze enthalten.
7. Konditionierungsmittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass diese Zusätze Biozide sind.
8. Konditionierungsmittel gemäß der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese in Anwendungsformen angewandt werden, die die Depotwirkung des PSI bzw. seine slow-release Eigenschaft erhöhen.
9. Verfahren zur Verhinderung von Ablagerungen in stehenden oder fließenden Wassersystemen, dadurch gekennzeichnet, dass dem stehenden Wasser oder dem abzuführenden Sicker-, Ab-, Fließ- oder Grundwasser ein Konditionierungsmittel auf Basis von PSI zugegeben wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass dem zu konditionierenden Gewässer 0,1 bis 10000 g/m³ PSI zugegeben wird.
11. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das fließende Wassersystem in der Erdölexploration oder in der Tunnelentwässerung auftritt.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass dem fließenden Wassersystem 0,1 bis 10000 g/m³ PSI zugegeben wird.
13. Verfahren gemäß der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als
5 Zusätze Biozide eingesetzt werden.
14. Verfahren gemäß der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass dem PSI zur Erhöhung seiner slow-release Eigenschaften Hilfsmittel zugegeben werden.
- 10  15. Verfahren zur Verhinderung von Ablagerungen in Schwimmbädern, dadurch gekennzeichnet, dass dem zu konditionierenden Gewässer PSI zugegeben wird.
- 15 16. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Ablagerungen aus Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumsulfat, Silikaten, Bariumsulfat oder Eisenoxiden bestehen.
- 

Verfahren zur Konditionierung stehender und fließender Wassersysteme

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft ein neues Konditionierungsmittel auf Basis von Polysuccinimid dessen Hydrolysate oder dessen Teilhydrolysate zur Verhinderung von Ablagerungen in stehenden oder fließenden Wassersystemen.



Figur 1

